

10/508185

PCT/JP 03/03601

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

25.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月 25日

出願番号

Application Number:

特願 2002-084378

[ST.10/C]:

[JP 2002-084378]

出願人

Applicant(s):

イビデン株式会社

REC'D 16 MAY 2003

WIPO PCT

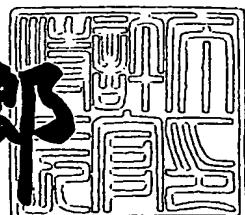
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17 (a) OR (b)

2003年 5月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY 出証番号 出証特 2003-3031285

【書類名】 特許願

【整理番号】 14-017

【提出日】 平成14年 3月25日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01J 23/10

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 大野 一茂

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 田岡 紀之

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080687

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 順三

【電話番号】 03-3561-2211

【選任した代理人】

【識別番号】 100077126

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 盛夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011947

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特2002-084378

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化用フィルタ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質セラミック担体に対して、その担体の表面に触媒活性成分を担持してなる酸化物系セラミックスからなる触媒コート層を設けてなる排ガス浄化用フィルタにおいて、

前記多孔質セラミック担体の気孔率が40～80%であり、前記触媒コート層には前記酸化物系セラミックスよりも屈折率が大きい物質が含有されていると共に、フィルタとしての熱伝導率が0.3～3W/mkであることを特徴とする排ガス浄化用フィルタ。

【請求項2】 多孔質セラミック担体に対して、その担体の表面に触媒活性成分を担持してなる酸化物系セラミックスからなる触媒コート層を設けてなる排ガス浄化用フィルタにおいて、

前記多孔質セラミック担体の気孔率が40～80%であり、前記触媒コート層には、それ自体着色された顔料が含有されていると共に、フィルタとしての熱伝導率が0.3～3W/mkであることを特徴とする排ガス浄化用フィルタ。

【請求項3】 前記触媒コート層には、屈折率が1.4以上のTiO₂、BaTiO₃、PbS、Fe₂O₃、CoCO₃、MnO₂から選ばれる少なくとも1種の物質が含有されていることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【請求項4】 前記触媒コート層には、波長が10μm以上の電磁波に対する反射率が70%以上の部分にピークを有する無機粉体が含有されていることを特徴とする請求項3に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【請求項5】 前記顔料は、前記触媒コート層全体の明度が8以下となるように配合されていることを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【請求項6】 前記顔料は、酸化鉄、酸化銅およびCoO·nAl₂O₃、CoO₃(PO₄)₂等のコバルト化合物から選ばれる少なくとも1種の無機系金属であることを特徴とする請求項5に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【請求項7】 前記多孔質セラミックスは、炭化珪素、窒化珪素、コーディライト、ムライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、リチウムアル

ミニウムシリケート (LAS) 及びリン酸ジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種のセラミックスから構成されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【請求項 8】 前記触媒コート層は、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びシリカから選ばれる少なくとも 1 種の酸化物系セラミックスからなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【請求項 9】 前記触媒コート層には、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類酸化物から選ばれる少なくとも 1 種が担持されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の排ガス浄化用フィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス浄化用フィルタに関し、詳しくは、ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)を酸化除去し、ならびに窒素酸化物(NOx)の還元除去を効率よく行うことができる排ガス浄化用フィルタを提案する。

【0002】

【従来の技術】

自動車の台数は 20 世紀以降飛躍的に増加しており、それに比例して自動車の内燃機関から出される排気ガスの量も急激な増加の一途を辿っている。

特に、ディーゼルエンジンの出す排気ガス中に含まれる種々の物質は、大気汚染を引き起こす原因となるため、世界の自然環境に深刻な影響を与えつつある。また、最近では排気ガス中の微粒子（ディーゼルパーティキュレート）が、ときたてアレルギー障害や精子数の減少を引き起こす原因となるとの研究結果もある。つまり、排気ガス中の微粒子を除去する対策を講じることが、人類にとって急務の課題であると考えられている。

【0003】

このような事情のもと、多様多種の排気ガス浄化装置が提案されている。一般的な排気ガス浄化装置は、エンジンの排気マニホールドに連結された排気管の途

上にケーシングを設け、そのケーシング中に微細な孔を有する排ガス浄化用フィルタを配置した構造を有している。排ガス浄化用フィルタの形成材料としては、金属や合金のほか、セラミックスがある。この種のセラミックスからなる排ガス浄化用フィルタの代表例としては、熱膨張性が低いという理由から、コーチェライトを用いることが増えつつある。

【0004】

このような排ガス浄化用フィルタでは、煤の捕集がある程度行われると、触媒等によって燃焼除去されるため、できるだけ熱の応答性を高くしたもののが要求されるが、高い熱伝導性をもった排ガス浄化用フィルタでは、運転領域によっては、排ガス温度を高くしても、流量が多いために熱が拡散されてしまい、フィルタ全体が温まりにくく、触媒を活性化するのに充分な熱をフィルタ全体に均一に与えることができないという問題があった。

【0005】

また、本発明者らは、フィルタの外周面とそのフィルタを収容するケーシングの内周面とがなす隙間に断熱材を充填して、断熱効果を得るようにした排ガス浄化装置を提案した（特開2001-97777号公報）が、このような先行提案にかかる排ガス浄化用フィルタにおいても、高温になるとフィルタの外周面からは、気孔率を高くする傾向がある。フィルタが低密度となると粒子間の伝導が妨げられて低下するが、高温域において支配的になる輻射熱を抑えにくくなるため、やはり冷却されてしまうので、フィルタ全体を効果的に暖めることができないという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、従来の排ガス浄化用フィルタが抱える上記問題点に鑑みて開発されたものであり、その主たる目的は、セラミック担体を高気孔率に維持し、かつフィルタ全体としての熱伝導性を低くしたままで、フィルタ全体が温まりやすく冷めにくい特性を示す排ガス浄化用フィルタを提供することにある。

【0007】

本発明の他の目的は、赤外および遠赤外領域の熱線に対する触媒コート層の幅

射熱散乱能を向上させ、あるいは断熱性を向上させることによって、フィルタ全体が温まりやすく冷めにくく特性を示す排ガス浄化用フィルタを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的の実現に向け、さらに研究を続けた結果、発明者らは、高気孔率のセラミック担体に対して、赤外および遠赤外領域の熱線を効果的に散乱させるような屈折率の高い物質またはそれ自体着色されている物質が含有されてなる触媒コート層を形成することによって、フィルタ全体としての熱伝導性が低いままで、触媒コート層の輻射熱散乱能または断熱性を向上させることができ、それによつてフィルタ全体を温まりやすく冷めにくくすることができることを知見し、本発明を完成させた。

【0009】

すなわち、本発明は、

(1) 多孔質セラミック担体に対して、その担体の表面に触媒活性成分を担持してなる酸化物系セラミックスからなる触媒コート層を設けてなる排ガス浄化用フィルタにおいて、多孔質セラミック担体の気孔率が40～80%であり、前記触媒コート層に前記酸化物系セラミックスよりも屈折率が大きい物質が含有され、フィルタとしての熱伝導率が0.3～3W/mkであることを特徴とする排ガス浄化用フィルタである。

【0010】

上記(1)に記載の排ガス浄化用フィルタにおいて、触媒コート層は、アルミニウム、チタニア、ジルコニアおよびシリカから選ばれるいずれか1以上の酸化物系セラミックスからなることが望ましい。

【0011】

上記触媒コート層には、屈折率が1.4以上である TiO_2 、 $BaTiO_3$ 、 PbS 、 Fe_2O_3 、 $CoCO_3$ 、 MnO_2 から選ばれる少なくとも1種の物質が含有されていることが望ましく、特に、波長が $10\mu m$ 以上の電磁波、すなわち赤外および遠赤外領域の熱線に対する反射率が70%以上である部分にピークを有する無機粉体が含有され

ていることが好ましい。

【0012】

また、本発明は、

(2) 多孔質セラミック担体に対して、その担体の表面に触媒活性成分を担持してなる酸化物系セラミックスからなる触媒コート層を設けてなる排ガス浄化用フィルタにおいて、多孔質セラミック担体の気孔率が40～80%であり、前記触媒コート層にはそれ自体が着色された顔料が含有され、フィルタとしての熱伝導率が0.3～3W/mkであることを特徴とする排ガス浄化用フィルタである。

上記(2)に記載の排ガス浄化用フィルタにおいて、前記顔料は、触媒コート層全体の明度が8以下となるように配合されることが望ましく、そのような顔料としては、酸化鉄、酸化銅および $CoO \cdot nAl_2O_3$ 、 $Co_3(Po_4)_2$ 等のコバルト化合物から選ばれる少なくとも1種の無機系金属が好ましい。

【0013】

上記(1)および(2)に記載の排ガス浄化用フィルタにおいて、触媒を担持するセラミック担体を構成する材料としては、炭化珪素、窒化珪素、コーディライト、ムライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、LAS及びリン酸ジルコニウムから選ばれる少なくとも1以上のセラミックスであることが望ましい。

また、触媒コート層は、アルミナ、チタニア、ジルコニア及びシリカから選ばれる少なくとも1以上の酸化物系セラミックスから構成されることが望ましく、その触媒コート層には、貴金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類酸化物から選ばれる少なくとも1種の触媒が担持されていることが望ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明にかかる排ガス浄化用フィルタは、高気孔率の多孔質セラミック担体と、この担体、とくにそのセル壁を形造る構成セラミック粒子それぞれの表面に触媒活性成分を担持してなる触媒コート層とからなるものにおいて、その触媒コート層は酸化物系セラミックスで構成されると共に、それに加えて酸化物系セラミックスよりも屈折率が大きい物質あるいはそれ自体着色された顔料が含有され、

フィルタとして熱伝導性が低い今まで、フィルタ全体を温まりやすく冷めにくくすることができる構成に特徴を有するものである。

【0015】

本発明にかかる排ガス浄化用フィルタの担体として用いられる多孔質セラミックとしては、炭化珪素、窒化珪素、コージェライト、ムライト、サイアロン、シリカ、チタン酸アルミニウム、LASおよびリン酸ジルコニウムから選ばれるいずれか1以上のセラミックスを用いることが望ましい。特に、熱伝導率が比較的に低く、熱膨張率も低いという観点から、コージェライトを用いることが好適である。

【0016】

また、上記触媒コート層は、特に限定されないが、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよびシリカから選ばれるいずれか1以上の酸化物系セラミックスからなることが望ましい。

【0017】

上記酸化物系セラミックスのうち、特に、比表面積の大きいアルミナが好適である。その理由としては、前記担体のセル壁を構成している各セラミック粒子の表面を被覆するものとしては、後述する高屈折率物質との熱的結合に優れ、かつ、比表面積の大きいものであれば、担持量を増加させることができ、耐久性をも工場させることができるからである。

【0018】

また、上記触媒コート層は、ソルゲル法や、できるだけ細かく粉碎した酸化物を含んだスラリーを用いて被覆することによって形成するが好ましい。なぜなら、セル壁を構成するセラミックス粒子各々の表面に、個別にコートできるからである。

【0019】

上記触媒コート層には、前記酸化物系セラミックに比して相対的に屈折率の高い物質（以下、単に「高屈折率物質」と言う）が含有されることが望ましく、それによって、波長が $10\mu\text{m}$ 以上の電磁波（高温の排ガスによる赤外および遠赤外領域の輻射熱）を効果的に散乱させることができる。

その理由は、高屈折率物質と、低屈折率の物質の混在によって、その接触面における散乱が起こり易くなるからである。

【0020】

たとえば、こうした高屈折率物質としては、粉体または纖維状の形態の無機物質が好ましく、とくに、屈折率が1.4以上である TiO_2 、 $BaTiO_3$ 、 PbS 、 Fe_2O_3 、 $CoCO_3$ 、 MnO_2 から選ばれる少なくとも1種の物質が好ましく、さらに、波長が $10\mu m$ 以上の電磁波に対する反射率が70%以上である部分にピークを有するような無機粉体であることが好適である。その理由としては、屈折率が高いほど、輻射の散乱能力が向上するし、短波長よりも長波長であれば、物質内を通り抜けにくく、表面に蓄積されたススと触媒の反応を向上させることもできるからであると考えられる。

【0021】

また、上記触媒コート層には、前記高屈折率物質に代えて、それ自体が着色されている顔料が、触媒コート層全体の明度が8以下となるように配合されることが望ましい。その理由は、明度が8以下の場合に、高温の排ガスによる赤外および遠赤外領域の輻射熱に対する断熱効果をより向上させることができるからである。

上記顔料としては、酸化鉄、酸化銅および $CoO \cdot nAl_2O_3$ 、 $Co_3(Po_4)_2$ 等のコバルト化合物から選ばれる少なくとも1種の無機系金属が好ましい。

【0022】

上記触媒コート層上に担持される触媒については、特に限定されないが、通常使用されている貴金属(Pt/Rh系、Pt/Rh/Pd系などの二元系、三元系合金等)の他、希土類酸化物(セリア、ランタナ等)、アルカリ金属(Li、Na、K、Cs等)、アルカリ土類金属(Ca、Ba、Sr等)を用いることができる。

【0023】

本発明にかかる排ガス浄化用フィルタは、その担体を、例えば多孔質セラミック焼結体にてセル壁を形造り、そのセル壁の表面、とくに各セラミック粒子表面のそれに、高屈折率物質あるいは顔料が含有されてなる触媒コート層を、所定の厚みで個別に被覆し、そして、この触媒コート層に触媒活性成分(以下、単

に「活性成分」という)を担持させることによって形成することが望ましい。

【0024】

上記多孔質セラミック担体は、たとえば、原料セラミックス粉末に、有機バインダ、潤滑剤、可塑剤および水(場合によっては、造孔材)を配合して混練した後、押し出し成形し、所定の貫通孔の一端部を封止し、残りの貫通孔の他端部を封止したのち150~200°Cで乾燥、300~500°Cで脱脂した後、1000~2300°C、1~10時間にわたって焼結したものを用い、図1に示すようなウォールフロー・ハニカム型フィルタとして形成されたものが用いられる。

【0025】

上記担体(フィルタ)100は、複数の貫通孔101(セル)がその軸線方向に沿って規則的に形成された断面略正方形をなすセラミック焼結体で構成される。

前記セルは、セル壁102によって互いに隔てられており、各セルの開口部は一方の端面側においては封止体104により封止されており、該当するセル101の他方の端面は開放され、全体としては各端面とも解放部と封止部とがそれぞれ市松模様状を呈するように配置されている。

【0026】

なお、前記セル101の密度は200~350個/平方インチであることが好ましい。即ち、多数あるセル101のうち、約半数のものは上流側端面において開口し、残りのものは下流側端面において開口しており、各セル101を隔てるセル壁102の厚さは0.4mm前後に設定されている。

【0027】

上記セル密度が200~350個/平方インチの範囲としたことの理由は、200個/平方インチよりも小さいと、フィルタの濾過面積が低く、スス捕集量に対して、セル壁102が厚くなり、圧力損失が高くなる。また、350個/平方インチよりも高いと、生産が困難となるからである。

【0028】

このように、セラミック焼結体からなる担体100は、多孔質のセル壁102によって仕切られた構造を有するものであって、その多孔質セル壁102の気孔径は、水銀圧入法、走査型電子顕微鏡(SEM)等によって測定され、その気孔径の平均値

が $5\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の範囲内にあり、水銀圧入法で測定した場合には、その気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布における標準偏差の値が0.40以下であるものが好ましい。

【0029】

上記多孔質セル壁102の気孔径の平均値が上記範囲内にある場合には、触媒コート層を形成した後に、微細なパティキュレートの捕集にも好適であるからである。即ち、セル壁102の平均気孔径を上記範囲内に設定することで、ディーゼルパティキュレートを確実に捕集することができる。一方、このセル壁102の気孔径の平均値が $5\mu\text{m}$ 未満だと、内壁を排気ガスが通過する際の圧力損失が極端に大きくなり、エンジンの停止を引き起こす懼れがあり、また、気孔径の平均値が $40\mu\text{m}$ を超えると、微細なパティキュレートを効率よく捕集することができなくなるからである。

【0030】

そして本発明において、上記セル壁102の気孔率は、水銀圧入法、アルキメデス法等によって、40～80%、好ましくは40～70%、さらに好ましくは40～60%とすることにある。その理由は、セル壁、即ち前記多孔質セラミック担体の気孔率が40%以下だと、担体が緻密化しすぎて、担体を形成する粒子のネックに触媒コート層が凝集することがほとんどなくなり、触媒コート層に高屈折率物質あるいは顔料を含有させた効果が出ないからである。一方、この気孔率が80%以上になると、触媒コート層に多量の高屈折率物質あるいは顔料を含有させたとしても、輻射熱を遮ることができず、全体として断熱効果が小さいフィルタとなるからである。

【0031】

また、上記セル（フィルタ）の熱伝導率が、JIS R1611に準じるレーザーフラッシュ法による試験を行ったときに、 $0.3\text{~}3\text{W}/\text{mK}$ 、好ましくは $0.5\text{~}3\text{W}/\text{mK}$ 、さらに好ましくは $0.7\text{~}2\text{W}/\text{mK}$ を示すことである。その理由は、フィルタの熱伝導率が $0.3\text{W}/\text{mK}$ 以下になると、このフィルタをエンジンに取り付けた場合に、フィルタ全体の熱応答性が悪くなり、煤の燃え残りが生じて、その箇所からフィルタの破壊につながる可能性があるからである。一方、フィルタの熱伝導率が $3\text{W}/\text{mK}$

以上になると、熱の拡散が早すぎて、高温の排ガスを導入しても、フィルタがなかなか温まらなくなるからである。

【0032】

以下、多孔質セラミック担体としてコーチェライトを用い、触媒コート層としては、セラミック担体上に形成されるアルミナ薄膜およびそのアルミナ薄膜に含有される高屈折率物質としてチタニアを用い、あるいはチタニアに代えてアルミナ薄膜に含有される顔料として酸化鉄を用い、さらに触媒として白金を、助触媒としてセリウムを、NO_x吸収触媒としてカリウムをそれぞれ用いて排ガス浄化用フィルタを製造する工程について、具体例に説明する。

【0033】

(1) 多孔質セラミック担体への触媒コート層の被覆

(a) 溶液含浸工程

この工程は、多孔質セラミック担体のセル壁を構成する各コーチェライト粒子の表面にそれぞれ、アルミニウム、高屈折率物質または顔料、希土類元素を含有する金属化合物の溶液、例えば、Al(NO₃)₃ - Ti(NO₃)₄ - Ce(NO₃)₃ の混合水溶液または、Al(NO₃)₃ - Fe(NO₃)₃ - Ce(NO₃)₃ の混合水溶液などを用いて、ゾルーゲル法により塗布、含浸させることにより、担体表面に高屈折率物質または顔料および希土類酸化物を含有させたアルミナコート層を形成するための処理である。

【0034】

上記混合水溶液のうち、アルミニウム含有化合物の溶液については、出発材料の金属化合物としては、金属無機化合物または金属有機化合物が望ましい。

金属無機化合物としては、たとえば、Al(NO₃)₃、AlCl₃、AlOC₁、AlPO₄、Al₂(SO₄)₃、Al₂O₃、Al(OH)₃、Alなどが用いられる。

それらのなかでも、特に、Al(NO₃)₃ や AlCl₃ は、アルコール、水などの溶媒に溶解しやすく扱い易いので好適である。また、金属有機化合物の例としては、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネット、金属カルボキシレートがある。具体例としては Al(OCH₃)₃、Al(OC₂H₅)₃、Al(iso-OC₃H₇)₃ などがある。

【0035】

一方、上記混合水溶液のうち、チタニア含有化合物の溶液については、 $Ti(NO_3)_4$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(SO_4)_2$ などが用いられ、顔料としての酸化鉄含有化合物の溶液については、 $Fe(NO_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeSO_4$ 、 $Fe_3(SO_4)_2$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ などが用いられる。また、セリウム含有化合物の溶液については、 $Ce(NO_3)_3$ 、 $CeCl_3$ 、 $Ce_2(SO_4)_3$ 、 CeO_2 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Ce_2(CO_3)_3$ などが用いられる。

【0036】

上記混合溶液の溶媒としては、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレンなどから上記の金属化合物の溶解を考慮し少なくとも1つ以上を混合して使う。

また、溶液を作成するときの触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸を加えることもある。

【0037】

本発明において、好ましい上記金属化合物の例としては、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Ti(NO_3)_4$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $Ce(NO_3)_3$ をあげることができる。これらは比較的低温で溶媒に溶解し、原料溶液の作製が容易であるからである。また、好ましい溶媒の例としては、1, 3ブタンジオールが好適である。その第1の理由は、粘度が適当であり、ゲル状態で各コーチェライト粒子上に適当な厚みのゲル膜をつけることが可能だからである。第2の理由は、この溶媒は、溶液中で金属アルコキシドを形成するので酸素・金属・酸素の結合からなる金属酸化物重合体、すなわち金属酸化物ゲルの前駆体を形成しやすいからである。

【0038】

上記金属化合物である $Al(NO_3)_3$ の量は、10~50mass%であることが望ましい。その理由としては、10mass%未満だと触媒の活性を長時間維持するだけの表面積をもつアルミナ量を担持することができず、一方、50mass%より多いと溶解時に発熱量が多くゲル化しやすくなるからである。

【0039】

上記金属化合物の $Al(NO_3)_3$ と $Ce(NO_3)_3$ との配合割合は、10:2とすること、が好ましい。その理由は、 $Al(NO_3)_3$ をリッチにすることにより、焼成後の CeO

2 粒子の分散度を向上できるからである。

【0040】

また、上記金属化合物の $Al(NO_3)_3$ と $Ti(NO_3)_4$ の配合割合、または $Al(NO_3)_3$ と $Fe(NO_3)_3$ の配合割合は、 TiO_2 または Fe_2O_3 の担持量によって調整することが望ましい。上記金属化合物の含浸溶液を作製するときの温度は、50～130℃が望ましい。その理由は、50℃未満だと溶質の溶解度が低いからであり、一方130℃より高いと反応が急激に進行しゲル化に至るため、塗布溶液として使用できないからである。また、含浸溶液の攪拌時間は1～9時間が望ましい。その理由は、前記範囲内では溶液の粘度が安定しているからである。

【0041】

上記のようにして調整した金属化合物の溶液は、セル壁内の各セラミック粒子間の間隙である総ての気孔内に行き渡らせて浸入させるようにすることが好ましい。そのためには、例えば、容器内に触媒担体（フィルタ）を入れて前記金属化合物溶液を満たして脱気する方法や、フィルタの一方から該溶液を流し込み、他方より脱気する方法等を採用することが好ましい。

【0042】

この場合、脱気する装置としては、アスピレータの他に真空ポンプ等を用いるとよい。このような装置を用いると、セル壁内の気孔中の空気を排出することができ、ひいては各セラミック粒子の表面に上記金属化合物の溶液をまんべんなく行き渡らせることができる。なお、高屈折率物質あるいは顔料として、イオン化する金属でなくセラミックスを使用した場合は、そのセラミックスを、数μm程度の粒径となるまで粉碎し、アルミナーサシリカ溶液に粉碎セラミックスを攪拌混合してスラリーとして、均一な膜となるように行き渡らせればよい。

【0043】

(b) 乾燥工程

この工程は、 NO_2 などの揮発成分を蒸発除去し、溶液をゲル化してセラミック粒子表面に固定すると同時に、余分の溶液を除去する処理であり、120～170℃の温度で2時間程度の加熱を行う。その理由は、加熱温度が120℃よりも低いと揮発成分が蒸発し難く、一方170℃よりも高いとゲル化した膜厚が不均一になる

からである。

【0044】

(c) 焼成工程

この工程は、残留成分を除去して、アモルファスのアルミナ薄膜を形成するための仮焼成の処理であり、300～1000℃の温度で5～20時間の加熱を行うことが望ましい。その理由は、仮焼成の温度が300℃より低いと残留有機物を除去し難く、一方1000℃より高いとAl₂O₃がアモルファス状でなくなり結晶化し、表面積が低下する傾向にあるからである。

【0045】

(2) 触媒活性成分の担持

(a) 溶液調整工程

セラミック担体の表面に、上記高屈折率物質および希土類酸化物含有のアルミニナコート層を形成し、そのアルミニナコート層表面に触媒活性成分として白金、NO_x吸蔵触媒としてのカリウムを担持する。このとき、活性成分として、白金以外の、パラジウム、ロジウム等の貴金属を含有させるようにしてもよい。

【0046】

これらの貴金属は、アルカリ金属やアルカリ土類金属がNO_xを吸蔵するに先立って、排ガス中のNOとO₂とを反応させてNO₂を発生させたり、一旦吸蔵されたNO_xが放出された際に、そのNO_xを排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させる。

【0047】

また、NO_x吸蔵成分として触媒層に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の種類も、特に制限はなく、例えばアルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、アルカリ土類金属としてはカルシウム、バリウム、ストロンチウムなどが挙げられるが、中でもより珪素と反応性の高いアルカリ金属、特にカリウムをNO_x吸蔵成分に用いた場合に、本発明は最も効果的である。

【0048】

この場合、触媒活性成分の担持量は、白金、カリウム等を含む水溶液を担体の

吸水量だけ滴下して含浸させ、表面がわずかに濡れ始める状態になるようにして決定する。セラミック担体が保持する吸水量というのは、乾燥担体の吸水量測定値を22.46 mass%とし、この担体の質量が110 g、容積が0.163 l を有するものであれば、この担体は24.7 g/lの水を吸水する。

【0049】

ここで、白金の出発物質としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液($[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]HNO_3$ 、Pt濃度4.53 mass%)を使用し、カリウムの出発物質としては、例えば硝酸カリウム(KNO_3)水溶液を上記白金硝酸溶液と混合して使用する。

【0050】

たとえば、所定の量1.7g/lの白金を担持させるためには、担体に $1.7(g/l) \times 0.163(l) = 0.272$ g の白金を担持し、カリウムを0.2mol/l担持させるためには、担体に $0.2 (mol/l) \times 0.163(l) = 0.0326$ mol のカリウムを担持すればよいので、 KNO_3 と蒸留水によりジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt濃度4.53 %)を希釈する。

【0051】

すなわち、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液(Pt濃度4.53 mass%) / (KNO_3 と蒸留水)の重量比率X(%)は、 $X = 0.272(Pt\text{量g}) / 24.7$ (含水量g) / 4.53(Pt濃度mass%)で計算され、24.8mass%となる。但し、このとき KNO_3 が0.0326molとなるように、蒸留水により硝酸溶液(KNO_3 濃度99%)を希釈させておく。

【0052】

(b) 液含浸工程

上記のようにして調整した所定量のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を、上記担体の両端面にピペットにて定間隔に滴下する。例えば、片面に40~80滴づつ定間隔に滴下し、セラミック担体を覆うアルミナ担持膜表面に白金を均一に分散固定化させる。

【0053】

(c) 乾燥、焼成工程

水溶液の滴下が終わった担体は、110 °C - 2時間程度の条件下で乾燥させ水分

を除去した後、デシケータの中に移し約1時間放置して、電子天秤などを用いて付着量を測定する。次いで、 N_2 雰囲気中で、約500 °C - 1時間程度の条件の下で焼成を行って白金およびカリウムの金属化を図る。

【0054】

【実施例】

（実施例1）

この実施例は、気孔率の異なる多孔質セラミック担体（コーチェライト）の表面に、高屈折率物質としてのチタニアが含有されたアルミナコート層を被覆形成してなる排ガス浄化フィルタを作製し、それらの熱伝導率をレーザーフラッシュ法によって測定し、更にそれらの明度を分光測色計によって測定したものである。

【0055】

まず、気孔率の異なる各多孔質セラミック担体は、表1に示すような平均粒子径を有するタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムおよびシリカをそれぞれ40%、10%、17%、16%、15%の割合で配合したものに、さらに造孔材として10 μm の程度の平均粒子径を有するグラファイトをセラミック粉末100重量部に対して約0~52重量部、同じく成形助剤としてのメチルセルロースを6~40重量部、その他、有機溶媒および水からなる分散媒液を16~36重量部で配合したものを原料とした。

【0056】

【表1】

組体	粒径	配合	粒径	配合	粒径	配合	シリカ	グラファイト	成形助剤	分散媒液	焼成温度	焼成時間	気孔率				
A1	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	3%	10%	18%	1400°C	3hr	40%
A2	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	30%	17%	25%	1400°C	3hr	60%
A3	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	45%	25%	33%	1400°C	3hr	80%
B1	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	0%	6%	16%	1400°C	3hr	35%
B2	10 μ m	40%	9 μ m	10%	9.5 μ m	17%	5 μ m	16%	10 μ m	15%	10 μ m	52%	40%	36%	1400°C	3hr	85%

【0057】

このような配合原料を混練して杯土としたのち、押し出し成形によってハニカ

ム状に成形してから、前記セル101 の一部を市松模様状に封止する。

次いで、その成形体を450℃で3時間乾燥脱脂した後、アルゴン雰囲気下で1400℃、3時間にわたって焼成することにより、セル壁厚が0.3mm、セル密度が200個／平方インチ、気孔率がそれぞれ35%、40%、60%、80%、85%である多孔質セラミック（コーチェライト）からなる担体を製造した。

なお、気孔率が40%、60%、80%のセラミック担体をそれぞれA 1、A 2、A 3とし、気孔率が35%、85%のセラミック担体をB 1、B 2とした。

【0058】

次に、上記多孔質セラミック担体A 1、A 2、A 3、B 1、B 2に対して、表2に示すような種々の濃度の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Ti}(\text{NO}_3)_4 - \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液C 1～C 5をソルゲル法により、それぞれ含浸させ、高屈折物質としてのチタニアおよび希土類酸化物としてセリアが含有されたアルミナコート層を形成し、その後、アルミナコート層表面に活性成分として白金を1.7g/1、 NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを0.2mol/1担持させてなる排ガス浄化フィルタを、 $5 \times 5 = 25$ 種類作製し、それらの熱伝導率をJIS R1611に準じたレーザーフラッシュ法によつて測定すると共に、それらの明度を分光測色計によって測定した。

上記25種類の排ガス浄化フィルタの熱伝導率の測定結果は、表3および図2に示され、明度の測定結果は表2に示されている。

【0059】

【表2】

混合溶液	Al(NO ₃) ₃	Ti(NO ₃) ₄	Ce(NO ₃) ₃	アルミナ量	チタニア量	セリア量	白金量	カリウム量	明度
C1	40mass%	40mass%	8mass%	10g/L	10g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	8.5
C2	40mass%	80mass%	8mass%	10g/L	20g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	8
C3	40mass%	0mass%	8mass%	10g/L	0g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	9
C4	40mass%	200mass%	8mass%	10g/L	50g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	4
C5	40mass%	240mass%	8mass%	10g/L	60g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	1

なお、混合水溶液C1、C2、C3、C4、C5を用いて製作したチタニア含有量が10g/L、20g/L、0g/L、50g/L、60g/Lである各フィルタの熱伝導率は、図2において、■印、○印、●印、×印、※印でそれぞれ示されている。

【0060】

【表3】

担体(気孔率%)	熱伝導率(W/m·W)				
	チタニア(0g/L)	チタニア(10g/L)	チタニア(20g/L)	チタニア(50g/L)	チタニア(60g/L)
B1(35)	5	4.7	4	3.7	3
A1(40)	4.75	4	3	1.75	0.3
A2(60)	4	3	1.5	0.65	0.2
A3(80)	3	1.5	0.6	0.25	0.075
B2(85)	3	1.4	0.55	0.23	0.05

【0061】

これらの測定結果から、高屈折率物質を入れることで、熱伝導率を下げることが可能であることが確認できた。

【0062】

(実施例2)

この実施例は、実施例1において作製した気孔率の異なる多孔質セラミック担体(コーデュライト) A1、A2、A3、B1、B2の表面に、高屈折物質としてのチタニアに代えて、顔料としての Fe_2O_3 を含有させてなるアルミナコート層を被覆形してなる排ガス浄化フィルタの熱伝導率を、レーザーフラッシュ法によって測定し、更にそれらの明度を、分光測色計によって測定したものである。

【0063】

まず、セラミック担体(コーデュライト) A1、A2、A3、B1、B2に対して、表4に示すような種々の濃度の $Al(NO_3)_3$ - $Fe(NO_3)_3$ - $Ce(NO_3)_3$ の混合水溶液D1～D4をソルゲル法により、それぞれ含浸させ、顔料としての Fe_2O_3 および希土類酸化物としてセリウムを含有するアルミナコート層をセラミック担体の表面に形成した。

【0064】

【表4】

混合溶液	Al(NO ₃) ₃	Fe(NO ₃) ₃	Ce(NO ₃) ₂	アルミナ量	鉄量	セリア量	白金量	カリウム量	明度
D1	40mass%	20mass%	8mass%	10g/L	5g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	8
D2	40mass%	40mass%	8mass%	10g/L	10g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	3
D3	40mass%	0mass%	8mass%	10g/L	0g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	9
D4	40mass%	80mass%	8mass%	10g/L	20g/L	2g/L	1.7g/L	0.2mol/L	1

【0065】

その後、アルミナコート層表面に活性成分として白金を1.7g/l、NO_x吸蔵触媒としてカリウムを0.2mol/l担持させてなる排ガス浄化フィルタを5×4=20種類作製し、それらの熱伝導率をJIS R1611に準じたレーザーフラッシュ法によつ

て測定すると共に、それらの明度を分光測色計によって測定した。

上記20種類の排ガス浄化フィルタの熱伝導率の測定結果は、表5および図3に示され、明度の測定結果は表4に示されている。

なお、混合水溶液D1、D2、D3、D4をそれぞれ用いて製作した Fe_2O_3 含有量が5g/l、10g/l、0g/l、20g/lである各フィルタの熱伝導率は、図3において、■印、○印、●印、×印でそれぞれ示されている。

【0066】

【表5】

担体(気孔率%)	熱伝導率(W/m·k)			
	鉄(0g/L)	鉄(5g/L)	鉄(10g/L)	鉄(20g/L)
B1(35)	5	4.2	3.7	3
A1(40)	4.75	3.3	1.65	0.3
A2(60)	4	1.7	0.35	0.125
A3(80)	3	0.6	0.25	0.075
B2(85)	3	0.55	0.23	0.05

【0067】

これらの測定結果から、顔料で着色することで、熱伝導率を下げることが可能であることが確認できた。

【0068】

(実施例3)

この実施例は、本発明にかかる排ガス浄化用フィルタの集合体についての作用・効果を確かめるために、実際のディーゼルエンジンの排気管内にフィルタ集合体を搭載し、その中央部と周辺部における温度差(最高温度差)および中央部における最高温度を測定したものである。

【0069】

まず、気孔率60%であるセラミック担体A2に対して、表2に示すような混合水溶液C1、C2、C4、C5を用いて、チタニア含有量が10g/l、20g/l、50g/l、60g/lであるようなアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金を1.7g/l、NO_x吸蔵触媒としてカリウムを0.2mol/l担持させてなるフィルタ(実施例3-1、3-2、3-3,3-4)と、気孔率60%のセラミック担体A2に対して、混合水溶液D1、D2、D4を用いて Fe_2O_3 の含有量が5g/l、10g/l、20g/lである

のようなアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金、 NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを担持させてなるフィルタ（実施例3-5,3-6,3-7）と、気孔率60%であるセラミック担体A2に対して、チタニアも Fe_2O_3 も含有しないアルミナコート層を形成し、その表面に活性成分として白金、 NO_x 吸蔵触媒としてカリウムを担持させてなるフィルタ（比較例3-1）とを作製する。

【0070】

次いで、各実施例3-1～3-7および比較例3-1により作製した各フィルタ100をそれぞれ16本用意し、厚さ1mmのセラミックペースト110で接着し、150°Cで1時間乾燥させた後、図4に示すように、外径を144mmとなるように円柱状に切断し、外周面を同じセラミックペースト120で1mmの厚みで塗布し、150°Cで1時間乾燥させて、これらの集合体200としての排ガス浄化用フィルタを作製した。

なお、ここで、セラミックペーストは、シリカーアルミナファイバを35wt%、シリカゾルを8wt%、カルボキシメチルセルロースを2wt%、 SiC （平均粒子径0.5μm）を55wt%に対して水を10%入れて、よく混合したもの用いた。

【0071】

そして、各排ガス浄化フィルタ200を、図5に示すような一般的な、排気量2リットルのエンジン10の排気マニホールド15に連結された排気管16の途上に設けたケーシング18内に設置し、3000rpm無負荷状態で、排ガスを導入して、その中央部と周辺部における温度差（最高温度差）と、中央部の最高温度とを測定した。その測定結果を表6に示す。

【0072】

【表6】

	TiO ₂ 量	Fe ₂ O ₃ 量	熱伝導率	明度	排ガス温度300°C		排ガス温度600°C	
					最高温度	温度差	最高温度	温度差
実施例3-1	10g/L	0g/L	3w/mK	8.5	280°C	20°C	580°C	15°C
実施例3-2	20g/L	0g/L	1.5w/mK	8	300°C	30°C	610°C	25°C
実施例3-3	50g/L	0g/L	0.6w/mK	4	300°C	40°C	650°C	30°C
実施例3-4	60g/L	0g/L	0.2w/mK	1	315°C	55°C	670°C	45°C
実施例3-5	0g/L	5g/L	7w/mK	8	300°C	55°C	600°C	45°C
実施例3-6	0g/L	10g/L	0.3w/mK	3	310°C	35°C	670°C	30°C
実施例3-7	0g/L	20g/L	0.12w/mK	1	320°C	70°C	680°C	50°C
比較例3-1	0g/L	0g/L	4w/mK	9	250°C	15°C	500°C	25°C

0.3～3 8以下

【0073】

これらの測定結果から、熱伝導率を下げることで、フィルタの温度を排ガス温度よりも高い温度に置くことができる事が確認でき、高屈折率物質であるチタニアを使用したフィルタは、高温時に特に強い断熱性を示し、明度を下げたものも、高温時に強く断熱性を示した。そのため、最高温度が高いものとなった。しかししながら、高温時の温度差は生じにくいことが確認された。

【0074】

従って、本実施形態によれば以下のようない效果を得ることができる。

(1) 本実施形態のセラミックスフィルタは、40~80%という高気孔率であるにもかかわらず、断熱性が高いものであるため、触媒活性温度に達する時間を短かくすることができる。したがって、再生効率に優れたシステムが形成できる。

(2) 本実施形態のセラミックスフィルタは、熱伝導性が抑えられているため、部分的な燃焼がいたるところで起こり、フィルタ全体が一度に燃えて、急激な温度差を生じさせることがない。そのため、急激な温度勾配が生じにくくフィルタの耐久性を向上させることができる。

【0075】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、40~80%という高い気孔率にも関わらず、高断熱性を示すため、すす堆積時における圧力損失を小さくすることができ、しかも触媒活性に適した温度に達しやすく冷めにくい熱応答性を有し、かつ優れた耐久性を有するディーゼルパティキュレートフィルタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

一般的な排ガス浄化用フィルタを説明するための概略図である。

【図2】

触媒コート層の高屈折率物質含有量に応じた、排ガス浄化用フィルタの気孔率と熱伝導率との関係を示す図である。

【図3】

触媒コート層の顔料含有量に応じた、排ガス浄化用フィルタの気孔率と熱伝導率との関係を示す図である。

【図4】

排ガス浄化用フィルタの集合体を示す概略図である。

【図5】

図4に示す排ガス浄化用フィルタの集合体をエンジンに設置したときの概略図である。

【符号の説明】

100 排ガス浄化用フィルタ

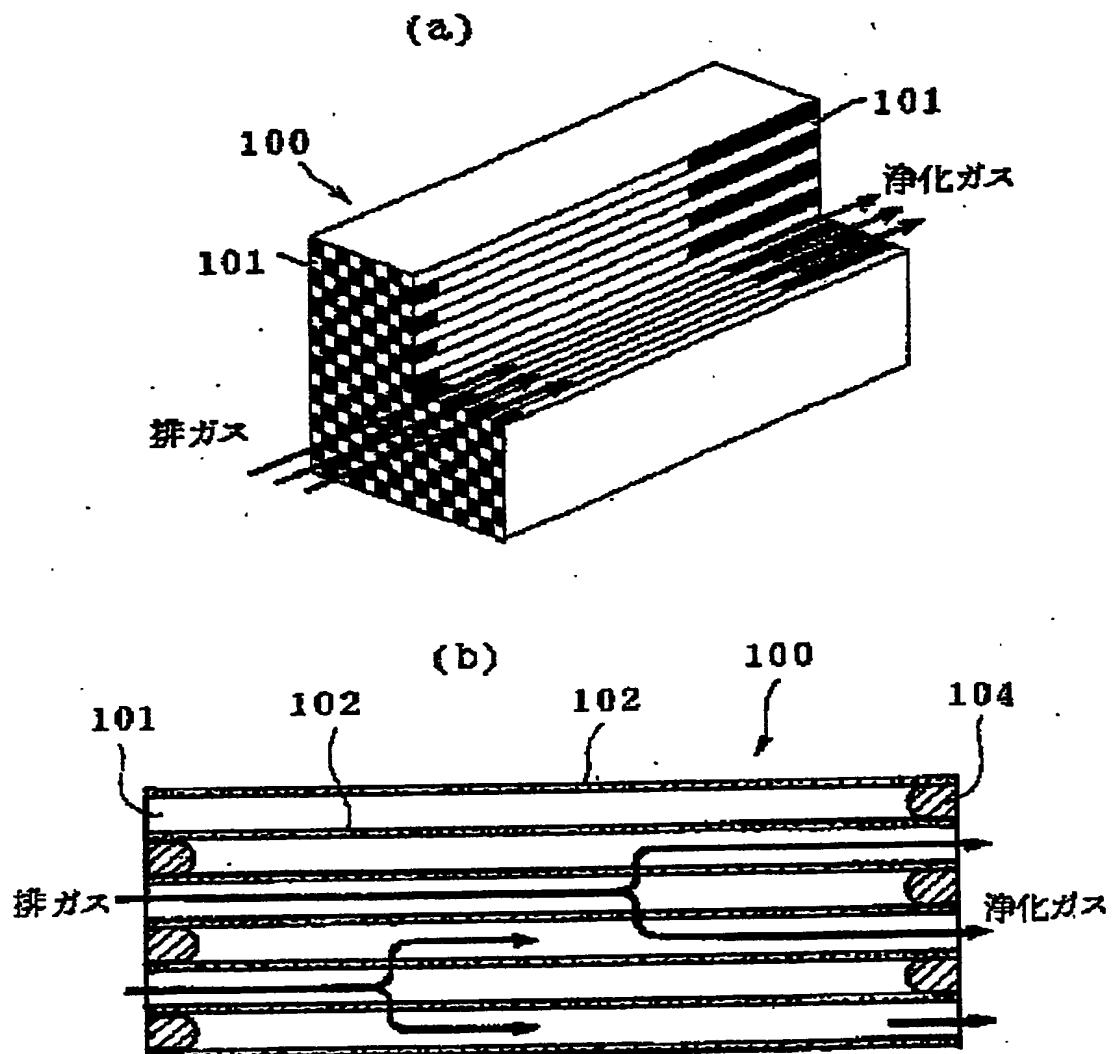
101 セル

102 セル壁

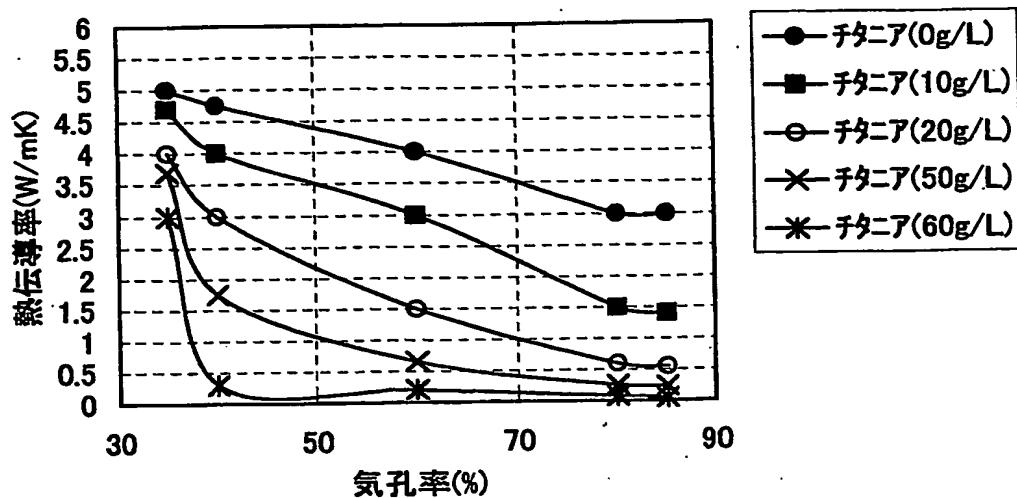
200 フィルタ集合体

【書類名】 図面

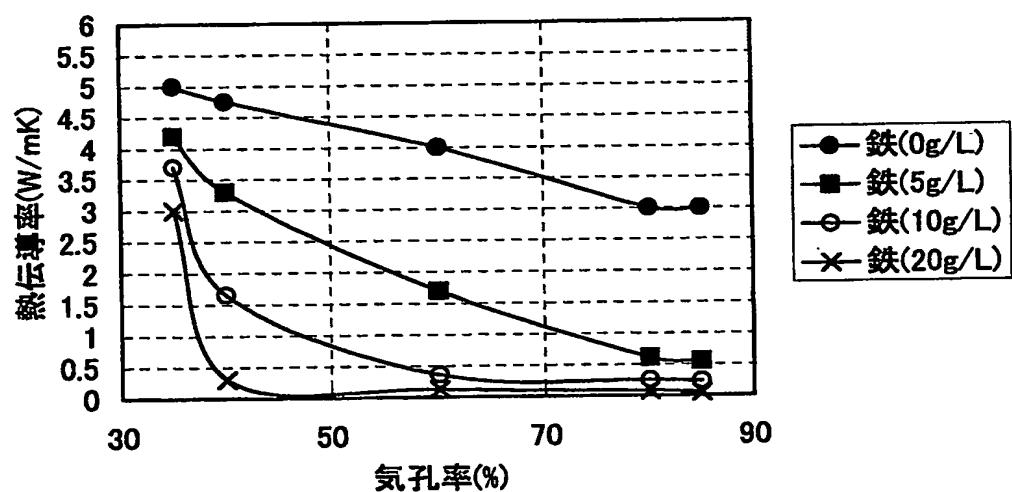
【図1】



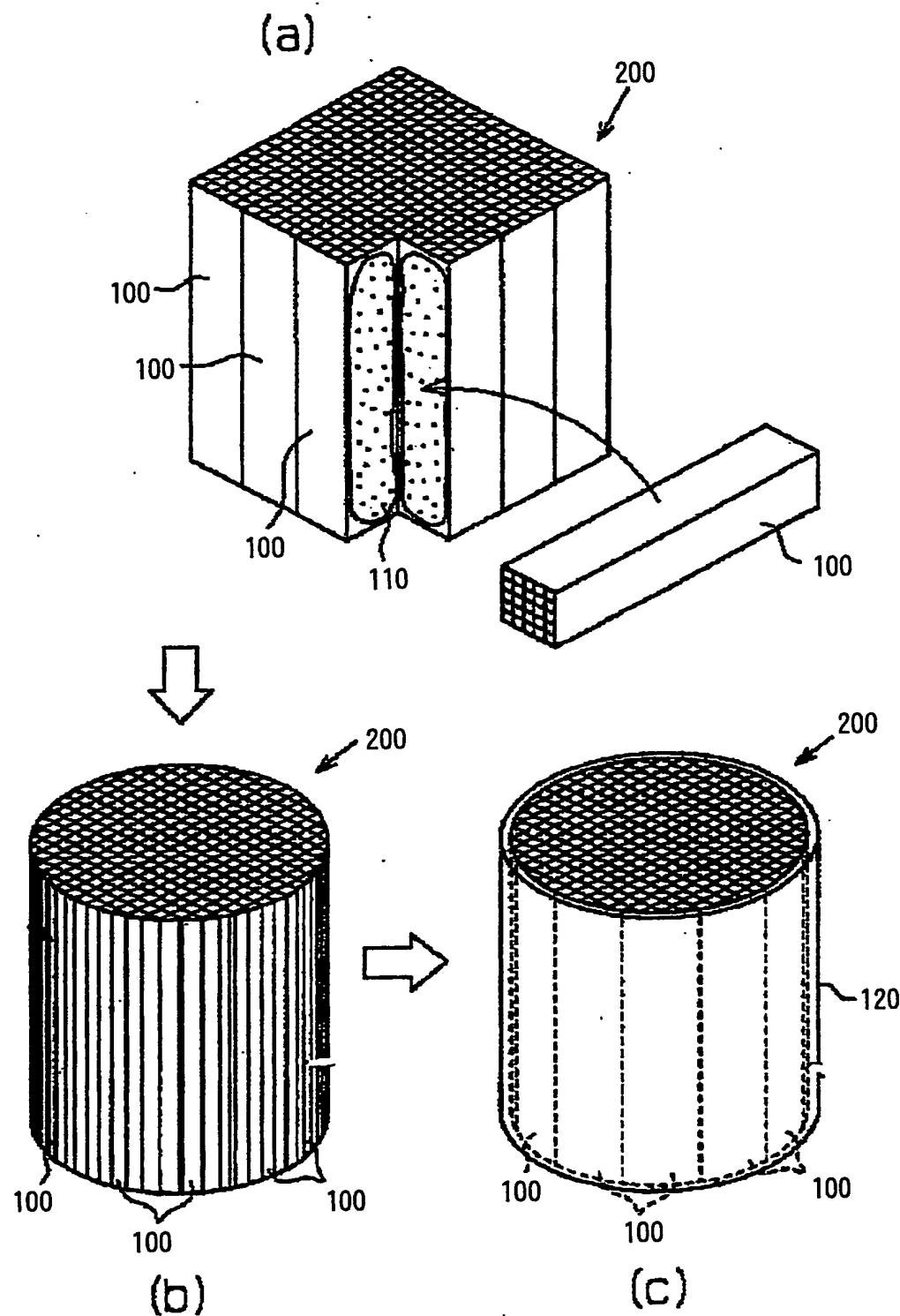
【図2】



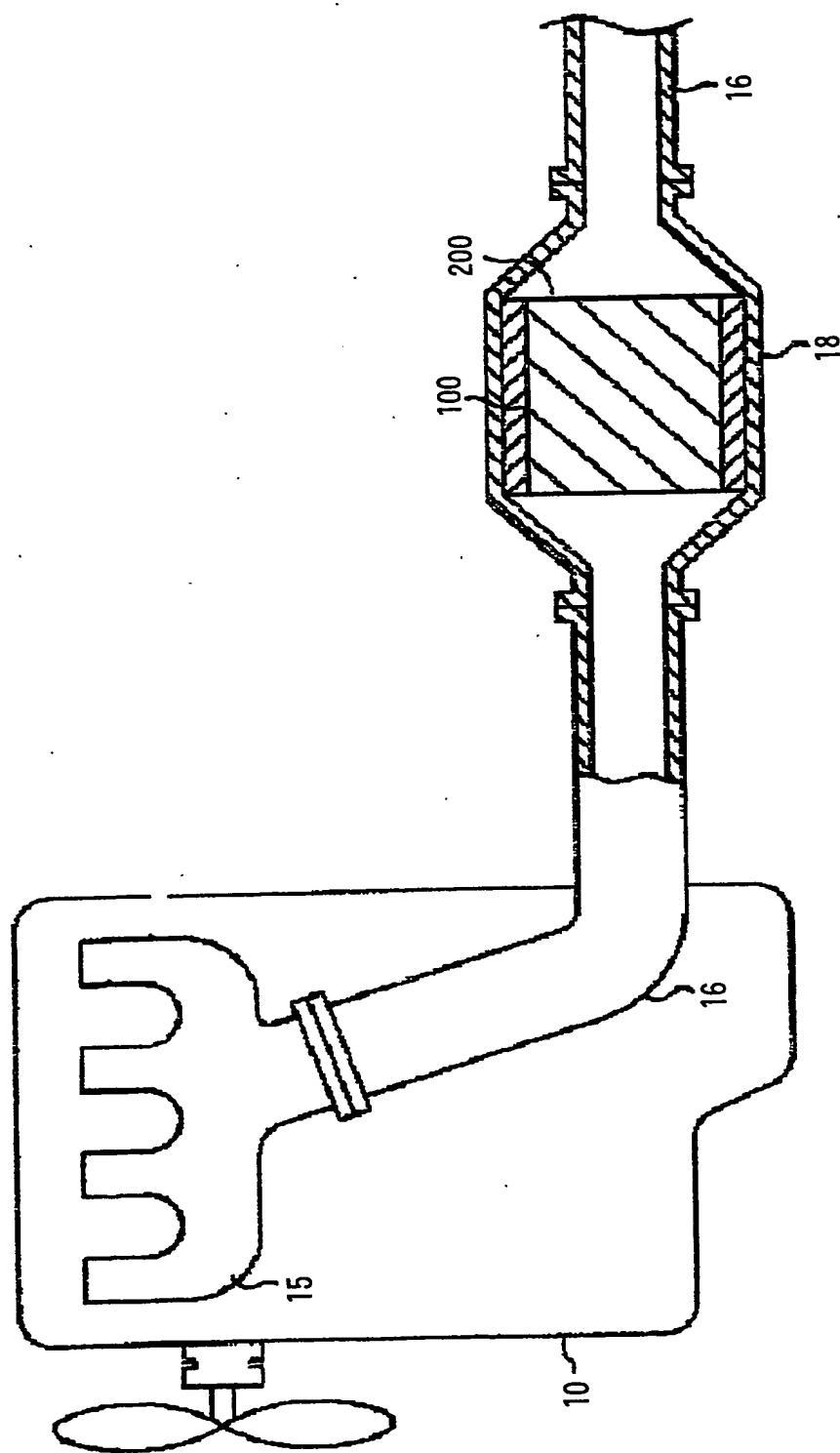
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セラミック担体を高気孔率に維持し、かつフィルタ全体としての熱伝導性を低くしたままで、フィルタ全体が温まりやすく冷めにくい特性を示す排ガス浄化用フィルタを提供すること。

【解決手段】 多孔質セラミック担体に対して、その担体の表面に触媒活性成分を担持してなる酸化物系セラミックスからなる触媒コート層を設けてなる排ガス浄化用フィルタにおいて、多孔質セラミック担体の気孔率を40～80%とし、触媒コート層に酸化物系セラミックスよりも屈折率が大きい物質または顔料を含有させ、フィルタとしての熱伝導率を0.3～3W/mkとした。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

氏 名 イビデン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.